



⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift  
⑩ DE 38 10 006 C 2

⑤① Int. Cl. 8:  
C 08 K 3/34  
C 08 J 5/00  
C 08 F 2/44  
C 08 G 85/00

2/3  
DE 38 10 006 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 38 10 006.1-43  
㉑ Anmeldetag: 24. 3. 88  
㉒ Offenlegungstag: 6. 10. 88  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 3. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität:

P 72568/87 ✓ 26.03.87 JP  
P 316482/87 ✓ 15.12.87 JP

⑦③ Patentinhaber:

Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi, JP

⑦④ Vertreter:

Blumbach, Kramer & Partner GbR, 81245 München

⑦② Erfinder:

Kawasumi, Masaya, Aichi, JP; Kohzaki, Masao,  
Aichi, JP; Kojima, Yoshitsugu, Aichi, JP; Okada,  
Akane, Nagoya, Aichi, JP; Kamigaito, Osami,  
Nagoya, Aichi, JP

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 38 08 623 A1  
DE 38 06 548 A1  
DE 36 32 865 A1  
JP 74-9 57 /87

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, das  
folgende Stufen umfaßt:

- eine Kontaktierstufe, bei der ein schichtförmiges Tonmi-  
neral mit einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis  
200 Milliäquivalent pro 100 g mit einem Quellmittel in Gegen-  
wart eines Dispersionsmediums in Kontakt gebracht wird;
- eine Mischstufe, bei der der das Dispersionsmedium  
enthaltende Komplex mit dem Monomeren eines Polymeren  
gemischt wird, wobei der Komplex 100 bis 3000 Gewichts-  
teile Dispersionsmedium pro 100 Gewichtsteile des Komple-  
xes enthält; und
- eine Polymerisationsstufe, bei der das Monomer im  
Gemisch polymerisiert wird.

FP01-0191-00DE-TC
03.1.15
OA

DE 38 10 006 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial mit hoher mechanischer Festigkeit, Zähigkeit und Klarheit sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Das Verbundmaterial ist aus einer ein Polyamid enthaltenden Harzmasse und einem aus einem Tonmineral gebildeten schichtförmigen Silicat zusammengesetzt, die durch ionische Bindungen aneinander gebunden und gleichmäßig miteinander vermischt sind.

Aus dem Stand der Technik ist ein Verbundmaterial mit hoher mechanischer Festigkeit und ausgezeichneten Temperatureigenschaften bekannt. In der Druckschrift DE-OS 36 32 865 wird ein Verbundmaterial beansprucht, das ein Polyamid enthaltende Polymermatrix und Schichten eines in der Polymermatrix gleichmäßig dispergierten Silicats umfaßt, wobei die Silicatschichten 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) dick sind und der Zwischenschichtabstand mindestens 2 nm (20 Å) beträgt. Dieses Verbundmaterial besitzt eine außergewöhnliche hohe mechanische Festigkeit und ausgezeichnete Hochtemperatureigenschaften. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung des Verbundmaterials beschrieben, bei dem

- (1) ein Quellmittel in Kontakt mit einem Tonmaterial mit einer Kationenaustauschkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent/100 g Tonmineral gebracht wird, um einen Komplex zu bilden, der zur Quellung durch ein Polyamidmonomer bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Monomeren in der Lage ist;
- (2) der Komplex mit dem Polyamidmonomeren vermischt wird; und
- (3) das in Schritt (2) erhaltene Gemisch zur Durchführung der Polymerisation auf eine vorgeschriebene Temperatur erwärmt wird.

Das Verfahren ergibt erheblich verstärkte Verbundmaterialien von hoher mechanischer Festigkeit und mit ausgezeichneten Hochtemperatureigenschaften. Das Verfahren ist insofern kostensparend, da keine anschließende Verstärkungsbehandlung erforderlich ist und ermöglicht darüberhinaus auch den Wegfall einiger Stufen, die bei herkömmlichen Herstellungsverfahren unerlässlich sind.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, ein organisches polymeres Material einem anorganischen Material, wie Calciumcarbonat, Tonmineral und Glimmer, einzuverleiben, um dessen mechanische Eigenschaften zu verbessern. Als Ergebnisse derartiger Versuche entwickelten die Erfinder der vorliegenden Anmeldung ein Verbundmaterial, das aus einem ein Polyamid enthaltenden Harz und einem darin gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicat mit einer Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) zusammengesetzt ist, wobei die Polymerkette des Polyamids durch ionische Bindungen teilweise mit dem Silicat verbunden ist; vgl. JP-OS 74 957/1987. Dieses Verbundmaterial weist aufgrund seiner besonderen Struktur, d. h. aufgrund der Tatsache, daß ein Silicat mit einem extrem hohen Längenverhältnis gleichmäßig in einem Polyamidharz dispergiert und mit diesem über ionische Bindungen verknüpft ist, einen hohen Elastizitätsmodul und eine hohe Wärmebeständigkeit auf. Dieses Verbundmaterial erweist sich jedoch bereits bei Raumtemperatur unter vergleichsweise geringer Belastung als brüchig, d. h. es besitzt keine ausreichend hohe mechanische Festigkeit.

Derzeit finden kristalline Polyamidharze, zu denen als typische Konstruktionswerkstoffe Nylon-6 und Nylon-66 gehören, aufgrund ihres hohen Schmelzpunkts und ihrer hohen Steifigkeit Anwendung als Kraftfahrzeugteile und elektrische und elektronische Bauteile. Ein Nachteil von kristallinem Polyamidharz besteht darin, daß es aufgrund seiner kristallinen Struktur opak ist. Dies führt insofern zu Schwierigkeiten, als Kraftfahrzeugteile, wie Reservetanks, Kühlmittelbehälter und Kraftstofftanks aus Polyamidharz den Flüssigkeitsspiegel von außen nicht erkennen lassen, und elektronische Bauteile, wie Stecker, aus Polyamid das Auffinden von Leiterunterbrechungen verhindern.

Im Gegensatz zu kristallinen Polyamidharzen sind amorphe Polyamidharze mit einer aromatischen Gerüststruktur durchsichtig. Ein Beispiel für derartige amorphe Polyamidharze ist Trogamid® der Dynamit Nobel Co., Ltd. Ungünstigerweise ist dieses Produkt jedoch sehr teuer und kann nicht als Ersatzprodukt für aliphatische Nylonarten, wie Nylon-6 und Nylon-66, eingesetzt werden. Ferner nimmt die Festigkeit und Wärmebeständigkeit von aliphatischem Nylon drastisch ab, wenn es in amorphem Zustand bereitgestellt wird. Bei dieser Sachlage besteht ein Bedürfnis nach Polyamidharzen von hoher Klarheit, bei denen keine Verringerung der kristallinen Beschaffenheit gegeben ist.

Die vorerwähnten, von den Erfindern der vorliegenden Anmeldung entwickelten Polyamid-Silicat-Verbundmaterialien sind klarer als Polyamidharze, jedoch ist deren Klarheit nicht so hoch, als daß sich die vorerwähnten Schwierigkeiten bei Kraftfahrzeugteilen und elektronischen Bauteilen lösen hätten lassen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die vorerwähnten Schwierigkeiten zu überwinden und ein Verbundmaterial mit überlegener mechanischer Festigkeit und Zähigkeit bereitzustellen, das gleichzeitig auch eine verbesserte Klarheit oder Transparenz aufweist.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Herstellung des vorerwähnten Verbundmaterials bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verbundmaterial, das folgende Bestandteile enthält:

- ein polyamidhaltiges Harz;
- ein darin dispergiertes schichtförmiges Silicat mit einer Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) und einem Zwischenschichtabstand von nicht weniger als 3,0 nm (30 Å); und
- wenigstens einen Zusatz aus der aus Polyaminen als Mittel zur Steuerung der Harzstruktur, Phenolderivaten als Stabilisatoren, phosphororganischen Verbindungen als Stabilisatoren, Metallsalzen von Phosphorsäure als Keimbildner, Metallsalzen von Stearinsäure als Keimbildner, Talkum als Keimbildner und Natriumphenylphosphinat als Keimbildner bestehenden Gruppe, wobei das Polyamin gewählt ist aus der aus Diaminen, Triaminen, Tetraminen und Pentaminen bestehenden Gruppe.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, das gekennzeichnet ist durch:

- eine Kontaktierstufe, in der ein schichtförmiges Tonmineral mit einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalenten pro 100 g mit einem Quellmittel in Kontakt gebracht wird, wobei ein Komplex entsteht, der durch ein geschmolzenes Polyamid-Monomer quellbar ist;
- eine Mischstufe, bei der der Komplex mit einem Monomer eines Polyamids gemischt wird;
- eine Polymerisationsstufe, bei der das im Gemisch enthaltene Monomer durch Erwärmen des Gemisches polymerisiert wird; und
- die Zugabe wenigstens eines Zusatzes aus der aus Polyaminen als Mittel zur Steuerung der Harzstruktur, Phenolderivaten als Stabilisatoren, phosphororganischen Verbindungen als Stabilisatoren, Metallsalzen von Phosphorsäure als Keimbildner, Metallsalzen von Stearinsäure als Keimbildner, Talkum als Keimbildner und Natriumphenylphosphinat als Keimbildner bestehenden Gruppe, wobei das Polyamin gewählt ist aus der aus Diaminen, Triaminen, Tetraminen und Pentaminen bestehenden Gruppe.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial erweist sich gegenüber herkömmlichen Materialien in bezug auf mechanische Festigkeit und Zähigkeit und auch in bezug auf Klarheit und/oder Durchsichtigkeit als überlegen.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von bevorzugten Ausführungsformen näher erläutert. Als Harz wird im erfindungsgemäßen Verbundmaterial ein ein Polyamid enthaltendes Harz verwendet. Mit anderen Worten, es handelt sich um ein Polyamidharz oder um ein Gemisch aus einem Polyamid und einem anderen Polymer. Der Ausdruck "Polyamid" bezeichnet allgemein Polymere mit einer Säureamidbindung ( $-\text{CONH}-$ ). Hierzu gehören beispielsweise Nylon-6, Nylon-66 und Nylon-11. Je höher der Polyamidgehalt ist, desto besser ist das Verbundmaterial. Auch bei einem Polyamidgehalt von 10 Gewichtsprozent läßt sich der erfindungsgemäß gewünschte Effekt erreichen. Beim erfindungsgemäß verwendeten Polyamidharz handelt es sich um ein kristallines Harz. Das kristalline Polyamidharz ist eine polymere Masse mit einem bei der Differentialthermoanalyse definierten Schmelzpunkt, das Amidgruppen in der Hauptkette aufweist. Es kann sich um ein Homopolymer, Copolymer oder um ein Gemisch davon handeln. Beispiele für kristalline Polyamidharze sind Nylon-6, Nylon-66, Nylon-11, Nylon-12, Nylon-46, Nylon-7 und Nylon-8. Sie können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Das vorerwähnte schichtförmige Silicat verleiht dem Polymermaterial überlegene mechanische Eigenschaften und eine verbesserte Wärmebeständigkeit. Es handelt sich um ein Blattsilicatmineral, das aus Magnesiumsilicatschichten oder Aluminiumsilicatschichten mit einer Dicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) zusammengesetzt ist. Es stellt einen Bestandteil von schichtförmigen Tonmineralien dar. Das schichtförmige Silicat ist aufgrund von isomorphem Ionenaustausch negativ geladen. Die schichtförmigen Silicate unterscheiden sich je nach Dichte und Verteilung der negativen Ladungen in bezug auf charakteristische Eigenschaften. Erfindungsgemäß wird vorzugsweise ein schichtförmiges Silicat verwendet, bei dem eine negative Ladung eine Fläche von 0,25 bis 2,00 nm<sup>2</sup> (25 bis 200 Å) auf der Schichtoberfläche besetzt. Das schichtförmige Silicat unterdrückt das Wachstum von kristallinem Korn und verbessert die Klarheit des Harzes aufgrund der Wechselwirkung mit dem vorerwähnten Additiv.

Der Gehalt an schichtförmigem Silicat im Verbundmaterial soll vorzugsweise 0,05 bis 150 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Harzes betragen. Bei einem Gehalt von weniger als 0,05 Gewichtsteilen liegt keine ausreichende Menge an schichtförmigem Silicat zur Bildung der gewünschten Verstärkungswirkung vor. Übersteigt dieser Gehalt andererseits 150 Gewichtsteile, so handelt es sich beim gebildeten Produkt um eine aufgrund ihres übermäßig geringen Harzanteils nicht-verformbare Zwischenschichtmasse, die eine geringe Klarheit aufweist. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an schichtförmigem Silicat 1 bis 20 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Harzes.

Das vorerwähnte Additiv dient dazu, die mechanischen Eigenschaften, die Zähigkeit und die Klarheit des Verbundmaterials zu verbessern. Es steuert die kristalline Struktur oder die molekulare Struktur des Harzes aufgrund einer Wechselwirkung mit dem vorerwähnten schichtförmigen Silicat, wodurch dem Verbundmaterial die vorerwähnten Eigenschaften verliehen werden. Beispiele für derartige Additive sind Polyamine, Stabilisatoren, und kernbildende (keimbildende) Mittel. Sie werden allein oder in Kombination miteinander verwendet.

Das Polyamin dient dazu, dem jeweiligen Polyamidmolekül eine Mehrzahl von ionischen Bindungsstellen zu verleihen. Beispiele für Polyamine sind Diamine (wie Hexamethyldiamin, Dodecamethyldiamin, Trimethylhexamethyldiamin, Polyoxypropyldiamin, Polybutadiendiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und m-Xylyldiamin), Triamine (wie Diethylentriamin, Dipropyldiamin und Bis(hexamethylen)-triamin), Tetramine (wie Triethylentetramin), und Pentamine (wie Tetraethylenpentamin). Sie können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Beispiele für die vorerwähnten Stabilisatoren sind Phenolderivate, Organophosphorverbindungen, stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen, aromatische Amine und Kupferverbindungen. Sie werden allein oder in Kombination miteinander verwendet. Von diesen Stabilisatoren werden Phenolderivate und Organophosphorverbindungen bevorzugt. Spezielle Beispiele für Stabilisatoren sind 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnaamid), Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit.

Beispiele für die vorerwähnten kernbildenden (keimbildenden) Mittel sind Metallsalze von Phosphorsäure und Stearinsäure, Talkum und Natriumphenylphosphinat. Sie können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Sofern es sich beim Additiv um ein Polyamin handelt, soll der Anteil des Additivs im Verbundmaterial

vorzugsweise 0,0002 bis 100 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Harzes betragen. Bei einem Anteil von weniger als 0,0002 Gewichtsteilen weist das gebildete Verbundmaterial keine verbesserte Festigkeit und Zähigkeit auf. Bei einem Anteil von mehr als 100 Gewichtsteilen nimmt das Molekulargewicht des Harzes aufgrund von überzähligen endständigen Gruppen in starkem Umfang ab. Sofern es sich bei dem Additiv nicht um ein Polyamin handelt, soll der Anteil des Additivs im Verbundmaterial vorzugsweise 0,05 bis 5 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Harzes betragen. Bei einem Anteil von weniger als 0,05 Gewichtsteilen weist das gebildete Verbundmaterial keine verbesserte Klarheit auf. Bei einem Anteil von mehr als 5 Gewichtsteilen wird das Polyamidharz übermäßig stark weichgemacht, und das gebildete Verbundmaterial besitzt eine geringe Festigkeit, Steifigkeit und Wärmebeständigkeit.

Wie vorstehend erwähnt, ist das erfindungsgemäße Verbundmaterial aus einem Harz und einem schichtförmigen Silicat, das darin auf Molekülebene dispergiert ist, zusammengesetzt. Das Harz weist aufgrund einer starken Wechselwirkung (z. B. ionische Bindungen) zwischen dem Harz und dem schichtförmigen Silicat eine vernetzte Struktur auf. Mit anderen Worten: Die einzelnen Schichten des schichtförmigen Silicats sind voneinander unter Einwirkung einer Kraft, die größer als die Bindungsfestigkeit (z. B. van der Waals'sche Kräfte und elektrostatische Anziehungskräfte) zwischen den Schichten ist, vollständig getrennt. Außerdem ist die negative Ladung auf der Schicht über eine ionische Bindung mit der positiven Ladung im Harz verbunden.

Das im Verbundmaterial enthaltene Additiv steuert die kristalline Struktur oder die Molekülstruktur des Harzes, wodurch es zu einer sehr kleinteiligen Ausgestaltung der Kristallkörner, z. B. in Form von Sphärolithen, kommt oder eine Mehrzahl von Oniumionengruppen an jedem Polyamidmolekül entsteht. Dies trägt zu einer verbesserten Beschaffenheit des Verbundmaterials in bezug auf mechanische Eigenschaften, Zähigkeit und Klarheit, bei. Bei Verwendung eines Polyamins als Additiv bewirkt dieses, daß die Polyamidketten und das Silicat miteinander über ionische Bindungen an zwei oder mehr Stellen an jeder einzelnen Polymerkette verknüpft werden. Die Struktur des Verbundmaterials ist so beschaffen, daß das schichtförmige Silicat, das einen Baustein des Tonminerals darstellt und negativ geladen ist, über eine ionische Bindung mit der Oniumionengruppe verknüpft ist. Die Oniumionengruppe liegt in einem organischen Ion vor. Beispiele für derartige Oniumionengruppen sind Ammoniumionen ( $-\text{NH}_3^+$ ), Trimethylammoniumionen ( $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ), Trimethylphosphoniumionen ( $-\text{P}^+(\text{CH}_3)_3$ ) und Dimethylsulfoniumionen ( $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$ ). Diese Gruppen sind über kovalente Bindungen mit der Hauptkette, mit Nebenketten oder mit terminalen Gruppen des Polyamids verbunden. Jedes Polyamidmolekül enthält eine Mehrzahl von Ionengruppen, wie Oniumionen, die über ionische Bindungen mit dem Silicat verknüpft sind. Somit liegen ionische Bindungen mit dem Silicat an zwei oder mehr Stellen des Polyamidpolymers vor. Es kann sich dabei an der ionischen Bindungsstelle des Polyamids um die gleichen Silicate handeln. Jedoch ist es wünschenswert, daß unterschiedliche Silicate vorliegen, da dann Silicate miteinander über das Polyamid miteinander verknüpft sind und das gebildete Verbundmaterial überlegene mechanische Eigenschaften aufweist.

Handelt es sich beim Additiv um kein Polyamin, so wird angenommen, daß es gleichmäßig im Harz dispergiert oder gelöst ist und mit dem Harz durch van der Waals'sche Kräfte verknüpft ist. Das Additiv unterdrückt aufgrund einer Wechselwirkung mit dem schichtförmigen Silicat das Wachstum von Kristallkeimen des Harzes, wodurch der Durchmesser der Sphärolithe verringert wird. Es ist wünschenswert, daß das polyamidhaltige Harz im Verbundmaterial bei Betrachtung unter einem Polarisationsmikroskop einen maximalen Sphärolithdurchmesser von 1  $\mu\text{m}$  oder weniger aufweist. Der Grund, warum der maximale Sphärolithdurchmesser auf 1  $\mu\text{m}$  oder weniger beschränkt ist, liegt darin, daß der Sphärolithdurchmesser sehr breit verteilt ist und die meisten Sphärolithe einen Durchmesser von weniger als 0,1  $\mu\text{m}$  aufweisen, wenn der maximale Sphärolithdurchmesser 1  $\mu\text{m}$  oder weniger beträgt. Sphärolithe von weniger als 0,1  $\mu\text{m}$  Durchmesser streuen sichtbares Licht (Wellenlänge von 0,7 bis 0,4  $\mu\text{m}$ ) nur sehr wenig.

Zusätzlich zu den genannten Komponenten kann das erfindungsgemäße Verbundmaterial auch noch weitere Substanzen wie farbgebende Mittel, Gleitmittel und flammhemmende Mittel enthalten.

Beispiele für die vorerwähnten farbgebenden Mittel sind Anthrachinonfarbstoffe; Rhodaminfarbstoffe, Phthalocyaninpigmente, Ruß und Cadmiumsulfid. Sie können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Beispiele für die vorerwähnten Gleitmittel sind Molybdändisulfid und Graphit. Sie können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Beispiele für die vorerwähnten flammhemmenden Mittel sind Metalloxide (abgeleitet von Metallen, wie Zink, Eisen und Zinn) und Metallhalogenide. Sie können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial erweist sich in bezug auf mechanische Eigenschaften und Zähigkeit als überlegen. Der Mechanismus, der für diese besonderen Eigenschaften verantwortlich ist, ist noch nicht vollständig geklärt, es wird jedoch folgendes angenommen: Bei Verwendung eines Polyamins als Additiv sind die Silicatmoleküle mit einer Mehrzahl von Stellen der Polyamidketten über ionische Bindungen verknüpft und es findet eine Bindung zwischen Silicatmolekülen über Polyamidmoleküle statt (im Fall von Nylon-6 und Nylon-12) oder diese Bindung wird verstärkt (im Fall von Nylon-66, Nylon-610 und Nylon-46). Mit anderen Worten: Es kommt zu einer dreidimensionalen vernetzten Struktur, die durch Silicatmoleküle in den Polyamidmolekülen entstehen, oder diese Struktur wird verstärkt. Die vernetzte Struktur trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Zähigkeit des Verbundmaterials bei.

Wird als Additiv eine andere Substanz als Polyamin verwendet, so ist das Additiv im Harz gleichmäßig dispergiert oder gelöst und wirkt als Keim für das Kristallwachstum. Mit anderen Worten: Das ein derartiges Additiv enthaltende Harz enthält wesentlich mehr Keime für das Kristallwachstum, als es bei Harzen, die kein derartiges Additiv enthalten, der Fall ist. Die Gegenwart einer großen Anzahl von Keimen verhindert das Wachstum von Kristallkörnern, wie Sphärolithen, was zur Bildung von sehr feinkristallinen Körnern führt. In diesem Fall verhindert das Additiv das Wachstum der Kristallkörner (Sphärolithe) des Harzes in Zusammenwir-

ken mit dem schichtförmigen Silicat, mit dem Ergebnis, daß das Polyamidharz Sphärolithe von geringem Durchmesser enthält, die sichtbares Licht nicht streuen. Somit besitzt das Polyamidharz eine verbesserte Klarheit.

Das schichtförmige Silicat und das Additiv verhindern das Wachstum der Sphärolithe des Polyamidharzes, beeinträchtigen jedoch nicht die Kristallisation des Polyamids. Daher behält das Polyamidharz im erfindungsgemäßen Verbundmaterial seine hohe Steifigkeit und hohe Wärmebeständigkeit.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundmaterials umfaßt folgende Schritte:

- eine Kontaktierstufe, in der ein schichtförmiges Tonmineral mit einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g mit einem Quellmittel in Kontakt gebracht wird, wobei ein Komplex entsteht, der durch ein geschmolzenes Polyamid-Monomer quellbar ist;
- eine Mischstufe, bei der der Komplex mit einem Monomer eines Polyamids gemischt wird;
- eine Polymerisationsstufe, bei der das im Gemisch enthaltene Monomer durch Erwärmen des Gemisches polymerisiert wird; und
- die Zugabe wenigstens eines Zusatzes aus der aus Polyaminen als Mittel zur Steuerung der Harzstruktur, Phenolderivaten als Stabilisatoren, phosphororganischen Verbindungen als Stabilisatoren, Metallsalzen von Phosphorsäure als Keimbildner, Metallsalzen von Stearinsäure als Keimbildner, Talkum als Keimbildner und Natriumphenylphosphinat als Keimbildner bestehenden Gruppe, wobei das Polyamin gewählt ist aus der aus Diaminen, Triaminen, Tetraminen und Pentaminen bestehenden Gruppe.

Das Additiv kann in einer beliebigen der vorerwähnten Stufen zugesetzt werden, jedoch sollte ein Polyamin vorzugsweise in der Mischstufe und/oder der Polymerisationsstufe zugesetzt werden, während ein von einem Polyamin abweichendes Additiv vorzugsweise in der Polymerisationsstufe (vor oder während der Polymerisation) und insbesondere in einem späteren Polymerisationsstadium zugesetzt werden. Nachstehend werden die einzelnen Verfahrensstufen näher erläutert.

In der Kontaktierstufe wird ein schichtförmiges Tonmineral mit einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g in Kontakt mit einem Quellmittel gebracht, so daß das Tonmineral das Quellmittel adsorbiert. Bei dem in dieser Stufe erhaltenen Produkt handelt es sich um einen Komplex, der die Eigenschaften aufweist, daß er durch ein geschmolzenes Polyamidmonomer in gequollenen Zustand versetzt wird. Das Tonmineral im Komplex ist dadurch charakterisiert, daß sein Zwischenschichtabstand in der anschließenden Polymerisationsstufe zunimmt. Die Kontaktierstufe kann durchgeführt werden, indem man ein Tonmineral in einer ein Quellmittel enthaltenden wäßrigen Lösung einweicht und anschließend zur Entfernung von überschüssigen Ionen spült oder indem man eine wäßrige Suspension eines Tonmineral in Kontakt mit einem Kationenaustauscherharz, das einem Ionenaustausch mit einem Quellmittel unterzogen worden ist, bringt. Beim erstgenannten Verfahren wird das Tonmineral unter Verwendung eines Mischers in einem Dispersionsmedium dispergiert, und eine getrennt hergestellte Lösung des Quellmittels wird der Dispersion zugetropft. Das erhaltene Produkt wird filtriert und zur Entfernung von nicht-umgesetztem Quellmittel mehrmals mit dem Dispersionsmedium gewaschen.

Der bei der Kontaktierstufe gebildete Komplex kann nach Entfernung des Dispersionsmediums in der anschließenden Mischstufe eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Komplex in der Form, in der das Dispersionsmedium noch enthalten ist, einzusetzen. Im letztgenannten Fall soll der Gehalt des Dispersionsmediums auf 100 bis 3000 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Tonminerals vermindert werden. Bei einem Anteil des Dispersionsmediums von weniger als 100 Gewichtsteilen sind möglicherweise das Tonmineral und das Polyamidmonomer nicht leicht gleichmäßig miteinander zu vermischen. Bei einem Anteil des Dispersionsmediums von mehr als 3000 Gewichtsteilen dauert die Entfernung des Dispersionsmediums durch Destillation aus dem Verbundmaterial beim Polymerisationsverfahren übermäßig lange.

Beim Tonmineral kann es sich um beliebige natürliche oder synthetische Produkte handeln, die eine Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g sowie eine große Fläche zum Kontakt mit dem Monomer, mit dem es umgesetzt werden soll, aufweisen. Beispiele für derartige Tonminerale sind Smektittonminerale (wie Montmorillonit, Saponit, Beidellit, Nonttronit, Hectorit und Stevensit) sowie Vermiculit und Halloysit. Wie bereits erwähnt, muß das Tonmineral eine Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g aufweisen. Bei einer Kapazität über der genannten Obergrenze liefert das Tonmineral aufgrund der starken Zwischenschicht-Bindungsstärke nicht das gewünschte Verbundmaterial. Bei einer unter der Untergrenze liegenden Kapazität adsorbiert das Tonmineral nicht in ausreichendem Maße das Quellmittel (organische Kationen oder anorganische Kationen), was im erfindungsgemäßen Verfahren unerläßlich ist, so daß nicht das gewünschte Verbundmaterial erhalten wird. Im übrigen soll das Tonmineral vorher mit einem Mischer, einer Kugelmühle, einer Vibrationsmühle, einer Stiftmühle, einer Strahlmühle oder dgl. zu Teilchen von gewünschter Form und Größe zermahlen werden.

Das Quellmittel weist drei Funktionen auf. Es erweitert den Zwischenschichtabstand des Tonminerals, es ermöglicht dem Tonmineral die Aufnahme von Polymer in den Zwischenschichtraum des Silicats und verbindet sich schließlich mit dem Polymer und verknüpft somit die Polymermoleküle über ionische Bindungen mit dem Silicat. Es handelt sich um eine Verbindung mit einer Oniumionengruppe und einer funktionellen Gruppe, die zur Reaktion und Ausbildung einer Bindung mit Polyamid in der Lage ist. Beispiele für derartige Oniumionen sind Ammoniumionen ( $-\text{NH}_3^+$ ), Trimethylammoniumionen ( $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ), Trimethylphosphoniumionen ( $-\text{P}^+(\text{CH}_3)_3$ ) und Dimethylsulfoniumionen ( $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$ ). Beispiele für funktionelle Gruppen sind Carboxylgruppen und Epoxygruppen. Bevorzugte Quellmittel bilden ein Oniumion mit einer Carboxylgruppe, wiedergegeben durch  $(\text{X}^+ - \text{R} - \text{COOH})$ , wobei  $\text{X}^+$  ein Oniumion, wie beispielsweise ein Ammoniumion ( $-\text{NH}_3^+$ ) und R eine Alkylengruppe (unter Einschluß einer Polymethylengruppe), wiedergegeben durch  $-(\text{CH}_2)_n-$  bedeuten,

wobei auch eine Bindung einer Phenylengruppe



einer Verzweigung ( $-\text{CH}-$ ) oder einer Vinylengruppe ( $-\text{HC}=\text{CH}-$ ) enthalten sein kann. Beispiele für Quellmittel sind das 4-Amino-n-buttersäureion ( $\text{NH}_3^+\text{C}_3\text{H}_6\text{COOH}$ ), 6-Amino-n-capronsäureion ( $-\text{NH}_3^+\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COOH}$ ), 8-Aminocaprylsäureion ( $-\text{NH}_3^+\text{C}_7\text{H}_{14}\text{COOH}$ ), 10-Aminodecansäureion ( $-\text{NH}_3^+\text{C}_9\text{H}_{18}\text{COOH}$ ), 12-Aminododecansäureion ( $-\text{NH}_3^+\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{COOH}$ ), 14-Aminotetradecansäureion ( $-\text{NH}_3^+\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{COOH}$ ), 16-Aminohexadecansäureion ( $-\text{NH}_3^+\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{COOH}$ ) und 18-Aminooctadecansäureion ( $-\text{NH}_3^+\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{COOH}$ ). Diese Quellmittel können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

In der Mischstufe wird der in der vorerwähnten Kontaktierstufe erhaltene Komplex aus dem Tonmineral und dem Quellmittel mit einem Polyamidmonomer vermischt. Das Polyamidmonomer stellt die Grundlage des Verbundmaterials dar. Bei der Polymerisation bildet es ein Polyamid oder ein Gemisch aus einem Polyamid und einem von Polyamid abweichenden Polymer. Beispiele für Polyamidmonomere sind Aminosäuren (wie 6-Amino-n-capronsäure und 12-Aminododecansäure), Nylonsalze (wie Hexamethylen-diaminadipatsalze) und Lactame (wie Caprolactam, Valerolactam und Dodecanolactam). Bei Verwendung eines Lactams ist es wünschenswert, 1 bis 20 Gewichtsteile an  $\omega$ -Aminosäure zu 100 Gewichtsteilen des Lactams zuzusetzen, um die Reaktion zu beschleunigen. Das Mischen des Komplexes und des Polyamidmonomeren wird mit mechanischen Mitteln erreicht. Durch den Mischvorgang erhält man ein aus dem Polyamidmonomer und dem darin dispergierten Komplex zusammengesetztes Gemisch.

Das in der Mischstufe erhaltene Gemisch kann direkt in der anschließenden Polymerisationsstufe eingesetzt oder es kann nach Abdestillieren des Dispersionsmediums aus dem Gemisch verwendet werden. Die Destillation des Dispersionsmediums kann durch Erwärmen des Gemisches in einem Stickstoffstrom erreicht werden. Die Heiztemperatur beträgt bei Verwendung von Wasser als Dispersionsmedium 120 bis 220°C.

In der Polymerisationsstufe wird das in der vorerwähnten Mischstufe erhaltene Gemisch auf eine vorbestimmte Temperatur erwärmt, so daß das Polyamidmonomer im Gemisch polymerisiert wird. Diese Polymerisation kann durch Erwärmen auf die vorbestimmte Temperatur unmittelbar nach dem Mischen durchgeführt werden. Jedoch kommt man zu einem besseren Ergebnis, wenn das Gemisch auf eine Temperatur unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes des Monomeren erwärmt und das Tonmineral gleichmäßig im Monomer dispergiert wird. Polymerisationskatalysatoren und Polymerisationsbeschleuniger können während der Polymerisation zugesetzt werden. Bei der Polymerisationsstufe ist es wünschenswert, die Reaktanten zu rühren (vorzugsweise mit 60 U/min oder mehr), um das Tonmineral und das Additiv vollständig zu dispergieren und das Wachstum von Kristallkörnern des Polyamidharzes zu unterdrücken.

Bei Verwendung eines Polyamins als Additiv ist die Struktur des gebildeten Verbundmaterials so beschaffen, daß an jeder Polymerkette des Polyamidharzes zwei oder mehr ionische Bindungsstellen vorliegen. Mit anderen Worten, durch die Reaktion des Polyamidharzes mit dem Polyamin werden zwei oder mehr Aminogruppen in einem Polyamidmolekül gebildet und diese Aminogruppen reagieren mit dem Quellmittel. Infolgedessen werden in jeder Polyamidkette zwei oder mehr ionische Bindungsstellen gebildet. Sofern kein Polyamin als Additiv zugesetzt wird, gibt es nur eine ionische Bindungsstelle, d. h. die am N-Ende, einer jeden Polymerkette des Polyamidharzes im Fall von Nylon-6 und Nylon-12. Dies gilt jedoch nicht für Nylon-66, Nylon-610 und Nylon-46. Diese haben gelegentlich zwei ionische Bindungsstellen an beiden Enden, weisen aber üblicherweise die ionische Bindungsstelle nur an einem Ende auf oder haben überhaupt keine ionische Bindungsstelle.

Das Polyamin soll in einer solchen Menge zugesetzt werden, daß der Anteil der Aminogruppen im Polyamin 0,2 bis 2,0 Äquivalente für die gesamte Ionenaustauscherkapazität des Tonminerals im Gemisch beträgt. Liegt der Anteil des zugesetzten Polyamins unter der Untergrenze, so entsteht keine ausreichende Menge an Polyamid, das eine Mehrzahl von ionischen Bindungsstellen aufweist, so daß die gewünschte Modifikationswirkung nicht erzielt wird. Liegt andererseits der Anteil über der Obergrenze, so sinkt das Molekulargewicht des Polyamids aufgrund der überschüssigen Aminkomponente.

Das Polyamin kann in der Mischstufe und/oder der Polymerisationsstufe zugesetzt werden. Mit anderen Worten, die Zugabe des Polyamins zum System kann erfolgen, wenn der Komplex und das Polyamidmonomer vermischt werden oder wenn das Gemisch erwärmt und das Polyamidmonomer zugesetzt wird. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Zugabe in der Mischstufe und auch in der Polymerisationsstufe vorzunehmen. Sofern das Polyamin in der Polymerisationsstufe zugesetzt wird, kann der Zeitpunkt der Zugabe vor, während oder nach der Polymerisation des Polyamidmonomeren im Gemisch liegen. Es ist jedoch wünschenswert, das Polyamin vor der Polymerisation des Polyamidmonomeren in der Polymerisationsstufe oder in der Mischstufe zuzusetzen. Wird das Polyamin während oder nach der Polymerisation in der Polymerisationsstufe zugesetzt, so läßt sich keine ausreichende Mischung erzielen, was auf die hohe Viskosität des Reaktionssystems zurückzuführen ist.

Das auf die vorstehende Weise erhaltene Verbundmaterial kann durch Spritzgießen oder Formpressen direkt oder nach Vermischen mit einer geeigneten Menge an einem von Polyamid abweichenden Polymer zu verformten Produkten verarbeitet werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, verformte Produkte herzustellen, indem man die vorerwähnten Polymerisationsreaktion in einer Form durchführt. Das erfindungsgemäße Polyamidverbundmaterial findet aufgrund seiner hohen Steifigkeit, Wärmebeständigkeit, Festigkeit und Klarheit Anwendung in Form von Kraftfahrzeugteilen, wie Reservetanks, Kühlerbehälter und Kraftstofftanks, sowie in elektronischen Bauteilen, wie Steckern.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

100 g Montmorillonit der Präfektur Yamagata, Japan, (mit einer Kationenaustauscherkapazität von 119 Milliäquivalent pro 100 g und einer Schichtdicke von 1 nm (10 Å) wird in 1,75 Liter Wasser dispergiert. Die Dispersion wird mit 51,2 g 12-Aminododecansäure und 6 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und anschließend 60 Minuten bei 80°C gerührt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird der aus Montmorillonit und 12-Aminododecansäure zusammengesetzte Komplex durch Filtration unter vermindertem Druck unter Verwendung einer Nutsche gewonnen.

In ein Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer ausgerüstet ist, werden 5,8 g Komplex, 100 g ε-Caprolactam, 12,9 g 6-Amino-n-capronsäure und 0,3 g Hexamethyldiamin (0,5 Äquivalente in bezug auf die Ionenaustauscherkapazität des Montmorillonits) gegeben. Die Polymerisation wird unter Rühren und unter einem Stickstoffstrom bei 270°C durchgeführt. Das erhaltene Polymer wird zerkleinert, mit heißem Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Man erhält ein Verbundmaterial. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Verbundmaterials ergibt keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zugeordnet werden kann. Dies zeigt, daß die Montmorillonit-Schichten gleichmäßig im Verbundmaterial dispergiert sind.

#### Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wird zur Herstellung eines Verbundmaterials wiederholt, mit der Abänderung, daß ε-Caprolactam und 6-Amino-n-capronsäure als Polyamidmonomer durch 129 g Nylon-66-salz ersetzt werden. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Verbundmaterials ergibt keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zugeordnet werden kann, was darauf hinweist, daß das Verbundmaterial einheitlich ist.

#### Vergleichsbeispiel 1

Das Verfahren von Beispiel 1 wird zur Herstellung eines Verbundmaterials wiederholt, mit der Abänderung, daß kein Hexamethyldiamin zugesetzt wird.

#### Vergleichsbeispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 2 wird zur Herstellung eines Verbundmaterials wiederholt, mit der Abänderung, daß kein Hexamethyldiamin zugesetzt wird.

Die vier Arten der in den vorstehenden Beispielen erhaltenen Verbundmaterialien werden durch Spritzgießen zu Probestücken verarbeitet, die gemäß ASTM D638M und JIS K7111 auf Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit getestet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

	Zugversuch		Schlagversuch
	Bruchfestigkeit (MPa)	Zugdehnung (%)	Charpy-Hammer (ohne Kerbe) ( $\times 10^4$ J/m <sup>2</sup> )
Beispiel 1	97	7,6	8,0
Vergleichs- beispiel 1	78	5,6	2,8
Beispiel 2	110	7,5	8,8
Vergleichs- beispiel 2	82	4,3	2,5

Aus Tabelle I läßt sich feststellen, daß die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien in bezug auf Zugfestigkeit, Zugdehnung und Schlagzähigkeit den Verbundmaterialien der Vergleichsbeispiele überlegen sind. Es wird angenommen, daß die überlegenen Eigenschaften auf die ionischen Bindungen zwischen der Polyamidkette und



dem Silicat, die an zwei oder mehr Stellen einer jeden Polyamidkette vorliegen, zurückzuführen sind.

#### Beispiel 3

- 5 100 g Montmorillonit aus der Präfektur Yamagata, Japan, werden in 1,75 Liter Wasser dispergiert. Die Dispersion wird mit 51,2 g 12-Aminododecansäure und 6 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und anschließend 60 Minuten bei 80°C gerührt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Filtration unter vermindertem Druck unter Verwendung einer Nutsche erhält man einen wasserhaltigen Komplex aus Montmorillonit und 12-Aminododecansäure. Der Wassergehalt des Komplexes beträgt 90%.
- 10 In ein Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer ausgerüstet ist, werden 53 g Komplex, 90 g  $\epsilon$ -Caprolactam und 10 g 6-Aminocapronsäure gegeben. Die Reaktanden werden 2 Stunden unter Rühren bei 100 U/min bei 180°C unter einem Stickstoffstrom gehalten. Während dieses Zeitraums wird Wasser abdestilliert. Die Reaktanden werden auf 250°C erwärmt, und die Polymerisationsreaktion wird 2,5 Stunden unter Rühren bei 100 U/min durchgeführt. Sodann wird das Reaktionssystem mit 2 g 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol als Stabilisator versetzt. Die Polymerisationsreaktion wird bei 250°C fortgesetzt. Man erhält ein Verbundmaterial.

#### Beispiel 4

- 20 Das Verfahren von Beispiel 3 wird zur Herstellung eines Verbundmaterials wiederholt, mit der Abänderung, daß das als Stabilisator verwendete 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol durch 1 g N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamid) und 1 g Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit ersetzt wird.

#### Beispiel 5

- 25 Das Verfahren von Beispiel 4 wird zur Herstellung eines Verbundmaterials wiederholt, mit der Abänderung, daß das als Polyamidmonomer verwendete Gemisch aus  $\epsilon$ -Caprolactam und 6-Aminocapronsäure durch 100 g 6-Aminocapronsäure allein ersetzt wird.

#### Vergleichsbeispiel 3

- 30 Das Verfahren von Beispiel 3 wird zur Herstellung eines Verbundmaterials wiederholt, mit der Abänderung, daß kein Stabilisator verwendet wird.

#### Vergleichsbeispiel 4

- 35 Das Verfahren von Beispiel 3 wird zur Herstellung eines Verbundmaterials wiederholt, mit der Abänderung, daß kein Tonmineral verwendet wird.

#### Vergleichsbeispiel 5

- 40 Das Verfahren von Beispiel 3 wird zur Herstellung eines Verbundmaterials wiederholt, mit der Abänderung, daß die Menge des Stabilisators auf 0,04 g verändert wird.

#### Vergleichsbeispiel 6

- 45 Das Verfahren von Beispiel 3 wird zur Herstellung eines Verbundmaterials wiederholt, mit der Abänderung, daß die Menge des Stabilisators auf 10 g verändert wird.

#### Messung von charakteristischen Eigenschaften

- 50 Charakteristische Eigenschaften der in den Beispielen 3 bis 5 und den Vergleichsbeispielen 3 bis 6 hergestellten Verbundmaterialien werden auf folgende Weise gemessen: Der Zwischenschichtabstand des Silicats wird durch Röntgenbeugungsspektroskopie bestimmt. Der Schmelzpunkt und die Schmelzwärme werden durch thermische Analyse gemessen. Unter Verwendung von durch Spritzgießen hergestellten Probestücken wird die Lichtdurchlässigkeit (Dicke der Probestücke 1 mm) bei 700 nm (7000 Å) mittels Absorptionsspektrometrie mit sichtbarem Licht gemessen. Der Zugtest wird gemäß ASTM und der Wärmeverformungstest ebenfalls gemäß ASTM durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

- 55 Aus Tabelle II geht hervor, daß die in den Beispielen hergestellten Verbundmaterialien eine höhere Durchlässigkeit gegenüber sichtbarem Licht aufweisen, als es bei den Produkten der Vergleichsbeispiele der Fall ist. Es ist auch festzustellen, daß die gemäß den Beispielen hergestellten Verbundmaterialien in bezug auf mechanische Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Wärmebeständigkeit, mit dem Produkt von Vergleichsbeispiel 3, das keinen Stabilisator enthält, vergleichbar sind.



Tabelle II

	Stabilisator- gehalt (g)	Zwischensch.- abstand des Sillicats (nm (Å))	Schmelz- punkt (°C)	latente Schmelz- wärme (J/g)	Licht- durchläss- igkeit (%)	Zugfestig- keit (MPa)	Zug- modul (GPa)	Formbestän- digkeit (°C)
Beispiel 3	2	>10 (>100)	218	73,3	37,5	107	1,90	150
Beispiel 4	2	>10 (>100)	217	74,0	38,5	85	1,85	147
Beispiel 5	2	>10 (>100)	216	71,3	36,6	79	1,80	145
Vergleichs- beispiel 3	-	>10 (>100)	217	75,9	25,7	79	1,70	145
Vergleichs- beispiel 4	2	-	217	73,8	9,2	70	1,19	65
Vergleichs- beispiel 5	0,04	>10 (>100)	217	75,5	25,8	79	1,70	145
Vergleichs- beispiel 6	10	>10 (>100)	209	52,1	15,5	50	1,71	85

## 1. Verbundmaterial, enthaltend

- ein polyamidhaltiges Harz,
- ein darin dispergiertes schichtförmiges Silicat mit einer Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) und einem Zwischenschichtabstand von nicht weniger als 3,0 nm (30 Å); und
- wenigstens einen Zusatz aus der aus Polyaminen als Mittel zur Steuerung der Harzstruktur, Phenolderivaten als Stabilisatoren, phosphororganischen Verbindungen als Stabilisatoren, Metallsalzen von Phosphorsäure als Keimbildner, Metallsalzen von Stearinsäure als Keimbildner, Talkum als Keimbildner und Natriumphenylphosphinat als Keimbildner bestehenden Gruppe, wobei das Polyamin gewählt ist aus der aus Diaminen, Triaminen, Tetraminen und Pentaminen bestehenden Gruppe.

2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des schichtförmigen Silicats 0,05 bis 150 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Harzes beträgt.

3. Verbundmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Polyamins 0,0002 bis 100 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des Harzes beträgt.

4. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Stabilisators und des Keimbildners 0,05 bis 5 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des Harzes beträgt.

5. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid und das schichtförmige Silicat miteinander über ionische Bindungen an zwei oder mehr Stellen einer jeden Polymerkette des Polyamids verbunden sind.

6. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das polyamidhaltige Harz bei Betrachtung unter einem Polarisationsmikroskop einen maximalen Sphärolithdurchmesser von 1 µm oder darunter aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch

- eine Kontaktierstufe, in der ein schichtförmiges Tonmineral mit einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g mit einem Quellmittel in Kontakt gebracht wird, wobei ein Komplex entsteht, der durch ein geschmolzenes Polyamid-Monomer quellbar ist;
- eine Mischstufe, bei der der Komplex mit einem Monomer eines Polymids gemischt wird;
- eine Polymerisationsstufe, bei der das im Gemisch enthaltene Monomer durch Erwärmen des Gemisches polymerisiert wird; und
- die Zugabe wenigstens eines Zusatzes aus der aus Polyaminen als Mittel zur Steuerung der Harzstruktur, Phenolderivaten als Stabilisatoren, phosphororganischen Verbindungen als Stabilisatoren, Metallsalzen von Phosphorsäure als Keimbildner, Metallsalzen von Stearinsäure als Keimbildner, Talkum als Keimbildner und Natriumphenylphosphinat als Keimbildner bestehender Gruppe, wobei das Polyamin gewählt ist aus der aus Diaminen, Triaminen, Tetraminen und Pentaminen bestehenden Gruppe.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Quellmittel eine Oniumgruppe und eine funktionelle Gruppe aufweist, die zur Reaktion und Bindung mit dem Polyamid befähigt ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß der Anteil der Aminogruppen im Polyamin 0,2 bis 2,0 Äquivalenten der gesamten Ionenaustauscherkapazität des Tonminerals entspricht.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Stabilisatoren und Keimbildnern 0,05 bis 5 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des Harzes beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin in der Mischstufe und/oder in der Polymerisationsstufe zugesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisatoren und Keimbildner vor und/oder während der Polymerisationsreaktion in der Polymerisationsstufe zugesetzt werden.